

PHOTOSENSITIVE HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Publication number: JP2001071637 (A)

Publication date: 2001-03-21

Inventor(s): NOMURA KIMIATSU; HIGUCHI SATOSHI +

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD +

Classification:

- international: B41M5/26; B41M5/323; B41M5/26; B41M5/30; (IPC1-7): B41M5/26

- European:

Application number: JP19990253817 19990908

Priority number(s): JP19990253817 19990908

Abstract of JP 2001071637 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive heat-sensitive recording material having high photosensitive properties to a light having a wavelength of 350 to 390 nm and high color developing density of an obtained image.
SOLUTION: The photosensitive heat-sensitive recording material comprises a photosensitive heat-sensitive recording layer containing a diazo compound represented by the formula and a coupler, wherein R1 to R5, R9 to R12 are each independently a hydrogen atom, alkyl group, aryl group, alkoxy group, acyl group, carbamoyl group, acylamino group, acyloxy group, oxycarbonyl group or a halogen atom in such a manner that two or more of R1 to R5 may be bonded to form a ring, R6, R7 are each independently a hydrogen atom, alkyl group or aryl group, R8 is an alkyl group or aryl group, and X⁻ is an anion. In the recording material, the diazo compound is preferably included in a microcapsule.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-71637
(P2001-71637A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

データベース^{*} (参考)

I O I S 2 H O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-253817

(22) 出願日 平成11年9月8日 (1999.9.8)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 野村 公篤

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 樋口 聡

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

Fターム (参考) 2H026 AA07 BB42 BB43 DD43 DD46
DD53 FF05

(54) 【発明の名称】 感光感熱記録材料

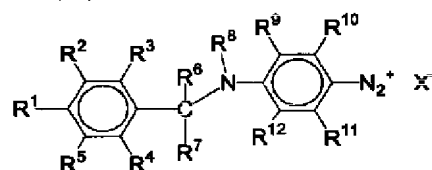
(57) 【要約】

【課題】 波長350nm～390nmの光に対して高い感光性を有するとともに、得られる画像の発色濃度が高い感光感熱記録材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に、下記一般式(1)で表されるジアゾ化合物とカプラーとを含有する感光感熱記録層を有する感光感熱記録材料である。下記一般式(1)中、R¹～R⁵、R⁹～R¹²は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表し、R¹～R⁵の2以上が結合して環を形成していてもよい。R⁶、R⁷は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、R⁸はアルキル基またはアリール基を表す。X⁻は陰イオンを表す。好ましくは、前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されている感光感熱記録材料である。

【化1】

一般式(1)

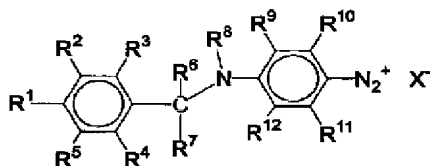


【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、下記一般式(1)で表されるジアゾ化合物とカプラーとを含有する感光感熱記録層を有する感光感熱記録材料。

【化1】

一般式(1)



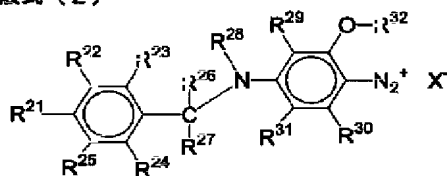
(前記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表し、 $R^1 \sim R^5$ の2つ以上、および $R^9 \sim R^{12}$ の2つ以上が各々結合して環を形成していてもよい。 R^6 、 R^7 は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、 R^8 はアルキル基またはアリール基を表す。 X^- は陰イオンを表す。)

【請求項2】 一般式(1)で表されるジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されている請求項1に記載の感光感熱記録材料。

【請求項3】 一般式(1)で表されるジアゾ化合物が下記一般式(2)で表されるジアゾ化合物である請求項1または2に記載の感光感熱記録材料。

【化2】

一般式(2)



(前記一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{25}$ 、 $R^{29} \sim R^{31}$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表し、 $R^{21} \sim R^{25}$ の2つ以上、および $R^{29} \sim R^{31}$ の2つ以上が各々結合して環を形成していてもよい。 R^{26} 、 R^{27} は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、 R^{28} 、 R^{32} は各々独立して、アルキル基、またはアリール基を表す。 X^- は陰イオンを表す。)

【請求項4】 一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{27}$ は各々独立して、総炭素数が0以上12以下の原子団を表し、 $R^{21} \sim R^{25}$ のうち3以上が水素原子を表し、 R^{28} 、 R^{32} は各々独立して、総炭素数が2以上20以下の原子団を表し、かつ $R^{29} \sim R^{31}$ は水素原子を表す請求項3に記載の感光感熱記録材料。

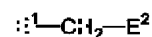
【請求項5】 一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は総炭素数

0以上6以下の原子団を表し、 $R^{21} \sim R^{25}$ のうち3以上が水素原子を表し、 R^{26} 、 R^{27} は各々独立して、水素原子、または総炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、 R^{28} は総炭素数2以上12以下のアルキル基を表し、 $R^{29} \sim R^{31}$ は水素原子を表し、 R^{32} は総炭素数4以上20以下のアルキル基を表し、かつ X^- は PF_6^- 、 BF_4^- 、またはスルホネートを表す請求項4に記載の感光感熱記録材料。

【請求項6】 カプラーが下記一般式(3)で表される化合物である請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の感光感熱記録材料。

【化3】

一般式(3)

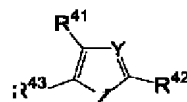


(前記一般式(3)中、 E^1 、 E^2 は各々独立して電子吸引性基を表し、 E^1 、 E^2 は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項7】 カプラーが下記一般式(4)で表される化合物である請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の感光感熱記録材料。

【化4】

一般式(4)



(前記一般式(4)中、 Z はO、S、または NR^{44} を表し、 Y はNまたは CR^{45} を表し、 R^{41} は水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、 R^{42} はヒドロキシ基、またはアミノ基を表し、 R^{43} は水素原子またはハロゲン原子を表し、 R^{44} はアルキル基、アリール基、アシル基、オキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表し、 R^{45} はシアノ基、アシル基、オキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。 R^{41} と R^{45} 、 R^{42} と R^{45} 、および R^{42} と R^{44} が互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項8】 ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルのカプセル壁が、ポリウレタンおよび／またはポリウレアを構成成分として含むカプセル壁であることを特徴とする請求項1から7までのいずれか1項に記載の感光感熱記録材料。

【請求項9】 感光感熱記録層が塩基性物質を含む請求項1から請求項8までのいずれか1項に記載の感光感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジアゾ化合物とカプ

ラーとを発色成分として用いる感光感熱記録材料に関し、特に、紫外線領域のうち比較的長い波長(350nm~390nm)の光に感光性を有する感光感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ジアゾ化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、いわゆるカプラーと呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成するとともに、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う化合物である。ジアゾ化合物のこのような発色性および感光性は、ジアゾコビーに代表される光記録材料等に古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社(1982)P89~P117、P182~P201参照)。

【0003】近年、ジアゾ化合物の前記性質を利用した記録材料として、光定着型の感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第11巻 第4号(1982)P290~296など)。前記光定着型の感熱記録材料の代表的なものとして、支持体上に、ジアゾ化合物とカプラーを含有する感熱記録層を設けた記録材料がある。該記録材料は、画像信号に従って熱が供与されることにより、ジアゾ化合物とカプラーとが反応し、発色して画像部が形成され、その後光を照射されることによって、非画像部のジアゾ化合物は分解して、画像が定着される。近年の高画質化への要望に 대응べく、前記光定着型の感熱記録材料においては、画像部の発色濃度を向上させることが要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、紫外線領域のうち比較的長い波長(350nm~390nm)の光に対して高い感光性を有するとともに、得られる画像の発色濃度が高い感光感熱記録材料を提供することを目的とする。

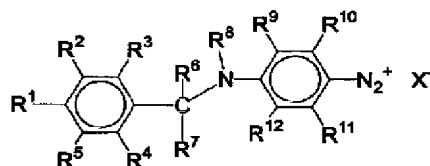
【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の記録材料は、支持体上に、下記一般式(1)で表されるジアゾ化合物とカプラーとを含有する感光感熱記録層を有する構成である。

【0006】

【化5】

一般式(1)



【0007】前記一般式(1)中、R¹~R⁵、R⁹~R¹²は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシル

アミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表し、R¹~R⁵の2つ以上、およびR⁹~R¹²の2つ以上が各々結合して環を形成していてもよい。R⁶、R⁷は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、R⁸はアルキル基またはアリール基を表す。X⁻は陰イオンを表す。

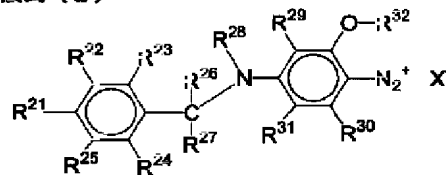
【0008】一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包されていると、感光感熱記録材料の生保存性が向上するので好ましい。

【0009】一般式(1)で表されるジアゾ化合物が下記一般式(2)で表されるジアゾ化合物であると、画像部の発色濃度がさらに向上するので好ましい。

【0010】

【化6】

一般式(2)



【0011】前記一般式(2)中、R²¹~R²⁵、R²⁹~R³¹は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表し、R²¹~R²⁵の2つ以上、およびR²⁹~R³²の2つ以上が各々結合して環を形成していてもよい。R²⁶、R²⁷は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、R²⁸、R³²は各々独立して、アルキル基、またはアリール基を表す。X⁻は陰イオンを表す。

【0012】前記一般式(2)中、R²¹~R²⁷は各々独立して、総炭素数が0以上12以下の原子団を表し、R²¹~R²⁵のうち3以上が水素原子を表し、R²⁸、R³²は各々独立して、総炭素数が2以上20以下の原子団を表し、かつR²⁹~R³¹は水素原子を表している、と、画像部の発色濃度がより向上するので好ましい。

【0013】前記一般式(2)中、R²¹~R²⁵は総炭素数0以上6以下の原子団を表し、R²¹~R²⁵のうち3以上が水素原子を表し、R²⁶、R²⁷は各々独立して、水素原子、または総炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、R²⁸は総炭素数2以上12以下のアルキル基を表し、R²⁹~R³¹は水素原子を表し、R³²は総炭素数4以上20以下のアルキル基を表し、かつX⁻はPF₆⁻、BF₄⁻、またはスルホネートを表している、と、画像部の発色濃度がさらに向上するので好ましい。

【0014】カプラーが下記一般式(3)で表される化合物であると、画像部の発色濃度がさらに向上するので好ましい。

【0015】

【化7】

一般式(3)



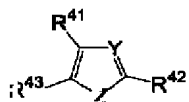
【0016】前記一般式(3)中、 E^1 、 E^2 は各々独立して電子吸引性基を表し、 E^1 、 E^2 は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0017】前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物と組み合わせられるカプラーが、下記一般式(4)で表される化合物であると、画像部の発色濃度がさらに向上するので好ましい。

【0018】

【化8】

一般式(4)



【0019】前記一般式(4)中、ZはO、S、または NR^{44} を表し、YはNまたは CR^{45} を表し、 R^{41} は水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、 R^{42} はヒドロキシル基、またはアミノ基を表し、 R^{43} は水素原子またはハロゲン原子を表し、 R^{44} はアルキル基、アリール基、アシル基、オキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表し、 R^{45} はシアノ基、アシル基、オキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基を表す。 R^{41} と R^{45} 、 R^{42} と R^{45} 、および R^{42} と R^{44} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0020】ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルのカプセル壁が、ポリウレタンおよび／またはポリウレアを構成成分として含むカプセル壁であると、マイクロカプセルが高い熱応答性を示し、記録時の感度がより向上するので好ましい。

【0021】感光感熱記録層が塩基性物質を含んでいると、前記ジアゾ化合物と前記カプラーとの発色反応が促進されるので好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の感光感熱記録材料は、支持体上に、前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物とカプラーとを含有する感光感熱記録層を有する。

【0023】前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表す。

【0024】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアルキル基は、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基を意味する。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ が置換基を有す

るアルキル基を表す場合、その置換基としては例えばフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンカルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。

【0025】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアルキル基としては、総炭素数1～12のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基が好ましい。

【0026】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアリール基は、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基を意味する。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ が置換基を有するアリール基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアリール基としては、総炭素数6～12のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

【0027】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアルコキシ基は、無置換のアルコキシ基および置換基を有するアルコキシ基を意味する。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ が置換基を有するアルコキシ基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子が好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアルコキシ基としては、総炭素数1～12のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基が好ましい。

【0028】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアシル基は、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基を意味する。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ が置換基を有するアシル基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基が好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるアシル基は、総炭素数1～12のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、カプロイル基、およびn-ノナノイル基が好ましい。

【0029】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるカルバモイル基は、無置換のカルバモイル基および置換基を有するカルバモイル基を意味する。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ が置換基を有するカルバモイル基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基が好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ で表されるカルバモイル基は、総炭素数

1～12のカルバモイル基が好ましく、例えば、無置換カルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N、N-ジフェニルカルバモイル基が好ましい。

【0030】 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるアシルアミノ基は、無置換のアシルアミノ基および置換基を有するアシルアミノ基を意味する。 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ が置換基を有するアシルアミノ基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基が好ましい。 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるアシルアミノ基は、総炭素数1～12のアシルアミノ基が好ましく、例えば、アセタミド基、N-ブチルアセタミド基、ベンゾイルアミノ基、およびエチルベンゾイルアミノ基が好ましい。

【0031】 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるアシルオキシ基は、無置換のアシルオキシ基および置換基を有するアシルオキシ基を意味する。 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ が置換基を有するアシルオキシ基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基が好ましい。 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるアシルオキシ基は、総炭素数1～12のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、2-エチルヘキサノイルオキシ基、 α -アミルベンゾイルオキシ基が好ましい。

【0032】 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるオキシカルボニル基は、無置換のオキシカルボニル基および置換基を有するオキシカルボニル基を意味する。 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ が置換基を有するオキシカルボニル基を表す場合、その置換基としては、アルキル基、アリール基が好ましい。 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるオキシカルボニル基は、総炭素数1～12のオキシカルボニル基が好ましく、例えば、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基が好ましい。

【0033】 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

【0034】 $R^1 \sim R^5$ の2つ以上が結合して、例えば、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^1 とが結合して、ベンゼン環や複素環等の環を形成していてもよい。また、 $R^9 \sim R^{12}$ の2つ以上が結合して、例えば、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} とが結合して、ベンゼン環や複素環等の環を形成していてもよい。

【0035】前記一般式(1)中、 R^8 はアルキル基またはアリール基を表す。 R^8 で表されるアルキル基は無置換でも置換基を有していてもよく、その置換基としては例えばフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンカルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。

【0036】 R^8 で表されるアルキル基としては、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えばメチル

基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ヘキシル基、3-ペンチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基が好ましい。

【0037】 R^8 で表わされるアリール基は無置換でも置換基を有していてもよく、その置換基としては例えばフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンカルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。 R^8 で表わされるアリール基としては、総炭素数6～30のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基が好ましい。

【0038】前記一般式(1)中、 R^6 、 R^7 は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。 R^6 、 R^7 で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、その置換基としては、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンカルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。

【0039】 R^6 、 R^7 で表されるアルキル基としては、総炭素数1～12のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基が好ましい。

【0040】 R^6 、 R^7 で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、その置換基としては、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンカルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホン酸基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。 R^8 で表わされるアリール基としては、総炭素数6～12のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基が好ましい。

【0041】前記一般式(1)中、 X^- は陰イオンを表す。無機陰イオンとしてはヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンが好ましく、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが特に好ましい。有機陰イオンとしては

ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオンが好ましい。

【0042】前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物の中でも、前記一般式(2)で表されるジアゾ化合物を用いると、カプラーとの反応でさらに高い発色濃度を有する感光感熱記録材料を与えるので好ましい。

【0043】前記一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{25}$ 、 $R^{29} \sim R^{31}$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはハロゲン原子を表し、前記一般式(1)の $R^1 \sim R^5$ 、 $R^9 \sim R^{12}$ と同義である。 R^{28} 、 R^{32} は各々独立して、アルキル基、またはアリール基を表し、前記一般式(1)の R^8 と同義である。 R^{26} 、 R^{27} は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、前記一般式(1)の R^{26} 、 R^{27} と同義である。 X^- は陰イオンを表し、前記一般式(1)の X^- と同義である。

【0044】前記一般式(2)で表されるジアゾ化合物のより好ましいものとしては、 $R^{21} \sim R^{27}$ が各々独立して、総炭素数が0～12の原子団を表し、 $R^{21} \sim R^{25}$ のうち3以上が水素原子を表し、 R^{28} 、 R^{32} が各々独立して、総炭素数が2～20の原子団を表し、かつ $R^{29} \sim R^{31}$ は水素原子を表すジアゾ化合物である。

【0045】 $R^{21} \sim R^{27}$ で表される総炭素数が0～12の原子団としては、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、フェニル基、メトキシ基、 n -ブチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、アセトアミド基、エチルベンゾイルアミノ基、アセチル基、ベンゾイル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。中でも、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0046】一般式(2)で表される化合物の好ましい態様においては、 $R^{21} \sim R^{25}$ のうち3以上は水素原子を

表すが、中でも、 R^{23} 、 R^{24} が水素原子であるのが好ましい。また、 $R^{21} \sim R^{25}$ のうち4以上が水素原子を表すのがより好ましい。

【0047】 R^{28} 、 R^{32} で表される総炭素数が2～20の原子団としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ヘキシル基、3-ペンチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ペンジル基、4-メトキシペンジル基等が挙げられ、中でも、ブチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ヘキシル基、3-ペンチル基が好ましい。

【0048】前記一般式(2)で表されるジアゾ化合物のさらに好ましい態様は、 $R^{21} \sim R^{25}$ が総炭素数0～6の基を表し、 $R^{21} \sim R^{25}$ のうち3以上が水素原子を表し、 R^{26} 、 R^{27} が各々独立して、水素原子、または総炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^{28} が総炭素数2～12のアルキル基を表し、 $R^{29} \sim R^{31}$ が水素原子を表し、 R^{32} が総炭素数4～20のアルキル基を表し、かつ X^- が PF_6^- 、 BF_4^- 、またはスルホネートを表すジアゾ化合物である。

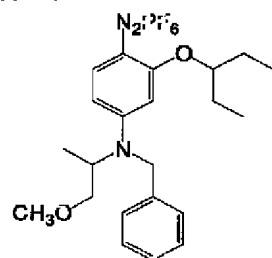
【0049】 $R^{21} \sim R^{25}$ で表される総炭素数0～6の原子団としては、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、 n -ブトキシ基、エトキシカルボニル基、が好ましい。 R^{28} で表される総炭素数2～12のアルキル基としては、エチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -デシル基が好ましい。 R^{26} 、 R^{27} で表される総炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましい。

【0050】以下、前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物として好ましく用いられる化合物を例示するが、本発明の記録材料に用いられるジアゾ化合物は、以下のジアゾ化合物に限定されるものではない。

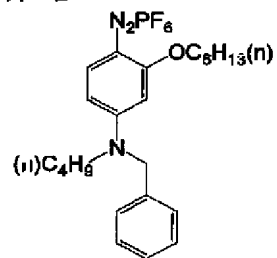
【0051】

【化9】

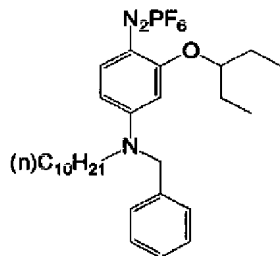
A-1



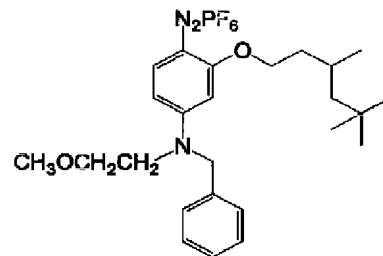
A-2



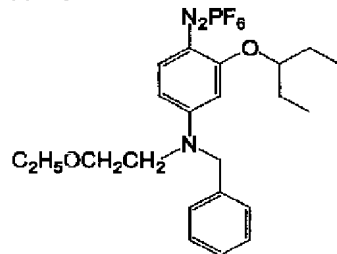
A-3



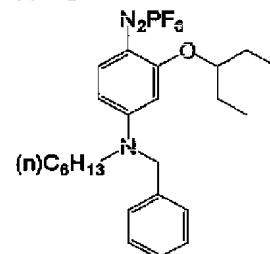
A-4



A-5



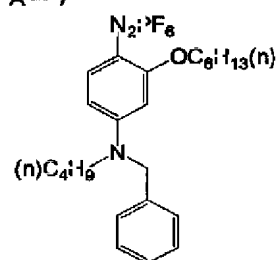
A-6



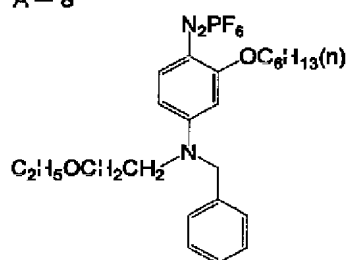
【0052】

【化10】

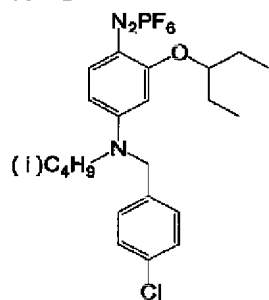
A-7



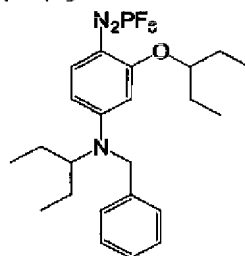
A-8



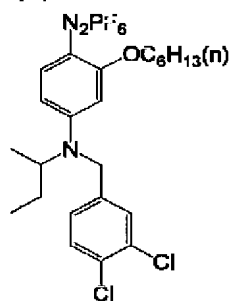
A-9



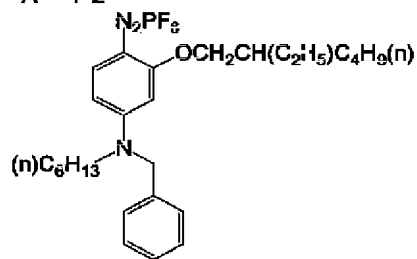
A-10



A-11



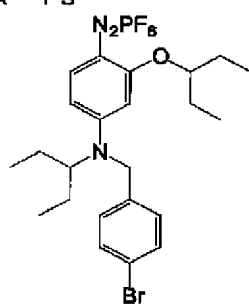
A-12



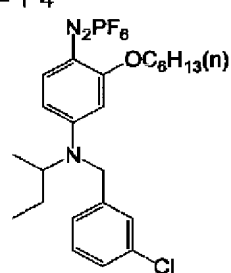
【0053】

【化11】

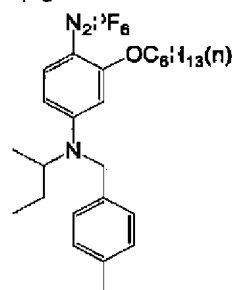
A-13



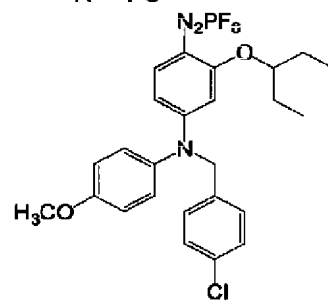
A-14



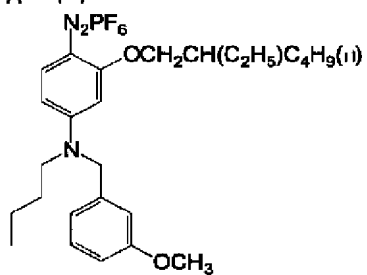
A-15



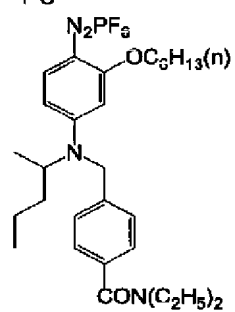
A-16



A-17



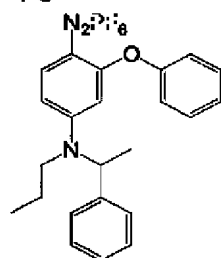
A-18



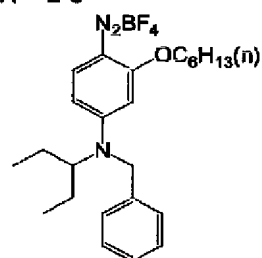
【0054】

【化12】

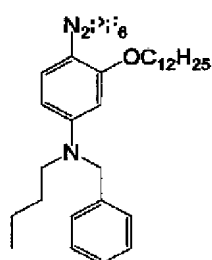
A-19



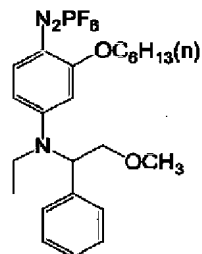
A-20



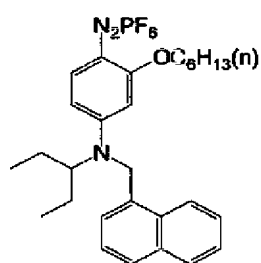
A-21



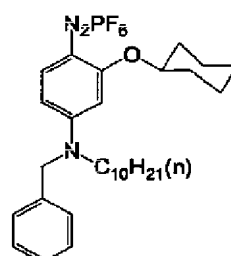
A-22



A-23



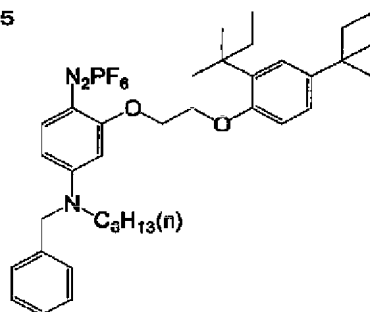
A-24



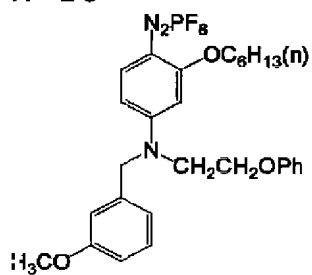
【0055】

【化13】

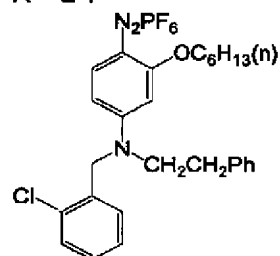
A-25



A-26



A-27



【0056】前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物

は、例えば、対応するアニリンを酸性溶媒中、亜硝酸ナ

トリウム、ニトロシル硫酸、亜硝酸イソアミル等を用いてジアゾ化することにより得られる。以下に、例示化合物A-2の合成例を示す。

〔例示化合物A-2の合成例〕

(原料4-ベンジルアミノ-2-(n-ヘキシルオキシ)アセトアニリドの合成)
4-アミノ-2-(n-ヘキシルオキシ)アセトアニリド 10gと、ベンズアルデヒド 4.5gと、トルエン 500mlを混合し、生成する水を除去しながら1時間加熱還流する。反応液を冷却後、メタノール 100mlと、ソジウムボロハイドライド 1.6gとを加え、1時間室温で攪拌する。その後、反応液を水 300mlに注入し、攪拌し、析出した結晶を濾過、乾燥すると、前記原料11gが収率約80%で得られる。

【0057】(原料N-(n-ブチル)-N-ベンジル-3-(n-ヘキシルオキシ)-4-アセトアミドアニリンの合成)

前記4-ベンジルアミノ-2-(n-ヘキシルオキシ)アセトアニリド 8.5gと、1-ブロモブタン 4.7gと、無水炭酸カリウム 4.0gと、N,N-ジメチルホルムアミド 40mlとを12時間120℃で加熱する。その後、反応液を冷却し、水 200mlに注入する。酢酸エチル100mlに抽出される有機層を減圧濃縮することにより、前記原料約11gが油状物として、定量的収率で得られる。

【0058】(例示化合物A-2の合成)

N-(n-ブチル)-N-ベンジル-3-(n-ヘキシルオキシ)-4-アセトアミドアニリン 11gと、塩酸 9mlと、メタノール 40mlとを、1時間加熱還流し、冷却後、反応液に、亜硝酸ナトリウム 2.0gおよび水 4.0mlを加える。反応液を15分間、0℃で攪拌した後、ポタシウムヘキサフルオロフォスフェート 6.0gを加え、生成した結晶を濾取する。結晶を2-プロパノールから再結晶することにより、前記例示化合物A-2が、約4.9g、収率約51%で得られる。

【0059】本発明の感光感熱記録材料に用いられる一般式(1)で表わされるジアゾ化合物は、油状物、結晶状態のいずれであってもよいが、取扱い性の点で結晶状態のものが好ましい。

【0060】前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。また、前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物と他のジアゾ化合物を併用することもできる。

【0061】前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、感光感熱記録層中に、0.02~5g/m²含有されるのが好ましく、発色濃度の点から0.1~4g/m²含有されるのがより好ましい。

【0062】前記ジアゾ化合物の安定化のために塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形

成させジアゾ化合物の安定化を行なうこともできる。

【0063】本発明の感光感熱記録材料において、感光感熱記録層中に、前記ジアゾ化合物とともに含有されるカプラーは、塩基性雰囲気および/または中性雰囲気の前記ジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も使用することができる。ハロゲン化銀写真感光材料に使用される、いわゆる4当量カプラーは、本発明の感光感熱記録材料においても、カプラーとして使用可能である。カプラーは、所望の色相を発色し得る色素を形成するように、前記ジアゾ化合物と組み合わせて使用される。

【0064】前記カプラーとしては、例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体等が挙げられる。本発明においては、カプラーとしては、前記一般式(3)で表される化合物、および前記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

【0065】前記一般式(3)中、E¹、E²で表される電子吸引性基は、Hammettのσ値が正である置換基を示し、これらは同一であっても異なっても良く、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基、ホスホノ基等が好ましい。アセチル基、プロピオニル基、ビバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-[2,4-ビス(ペンチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、N-[2,4-ビス(オクチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホニル-2-イル基等の複素環基、ニトロ基、イミノ基、シアノ基が好ましい。

【0066】また、E¹、E²で表される電子吸引性基は、両者が結合し環を形成してもよい。E¹、E²で形成される環としては5ないし6員の炭素環または複素環が好ましい。

【0067】具体例を挙げると、レゾルシン、フロログ

ルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、1, 3-シクロペンタジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジオン、N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾ

ロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ビバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ビバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ビバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等がある。

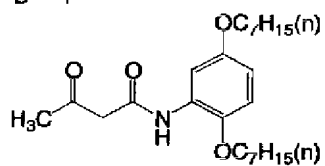
【0068】前記一般式(3)で表されるカプラーの詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特開平07-125446号、特開平07-096671号、特開平07-223367号、特開平07-223368号、特開平09-156229号、特開平09-216468号、特開平09-216469号、特開平09-319025号、特開平10-035113号、特開平10-193801号、および特開平10-264532号公報、ならびに特願平10-349945号および特願平11-132378号明細書等に記載されている。

【0069】以下に、前記一般式(3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明に用いられるカプラーは、以下の化合物に限定されるものではない。

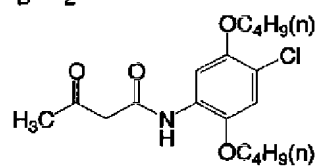
【0070】

【化14】

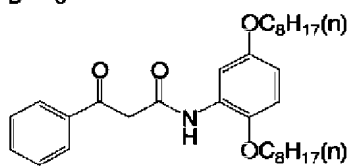
B-1



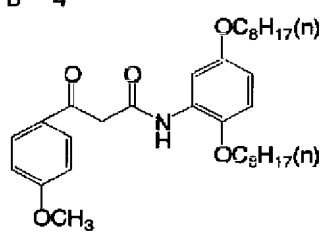
B-2



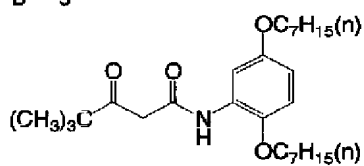
B-3



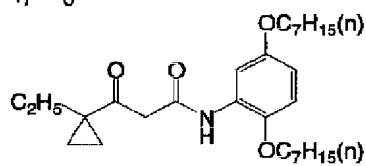
B-4



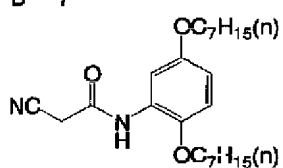
B-5



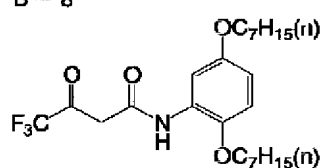
B-6



B-7



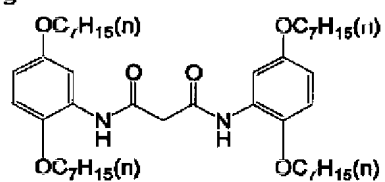
B-8



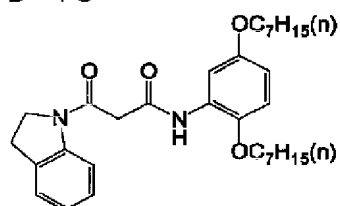
【0071】

【化15】

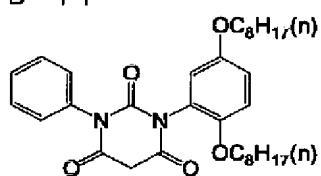
B-9



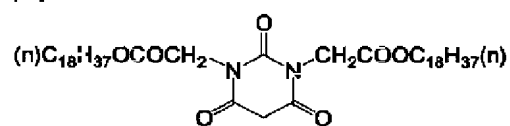
B-10



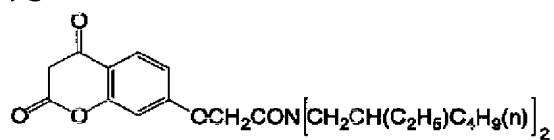
B-11



B-12



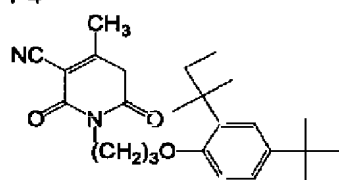
B-13



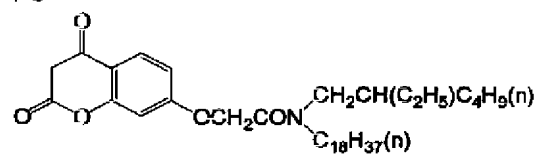
【0072】

【化16】

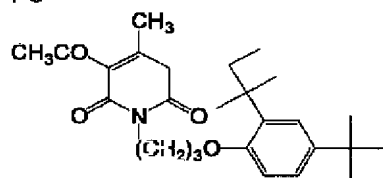
B-14



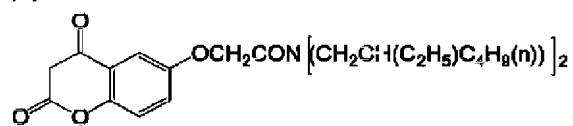
B-15



B-16



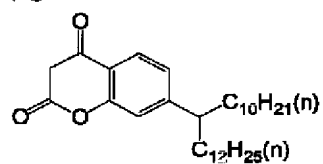
B-17



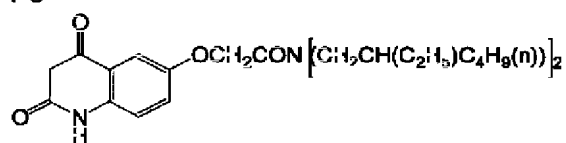
【0073】

【化17】

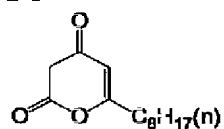
B-18



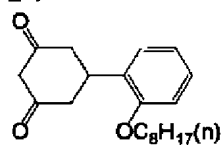
B-19



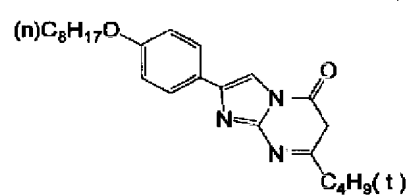
B-20



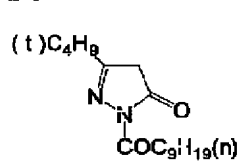
B-21



B-22



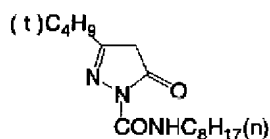
B-23



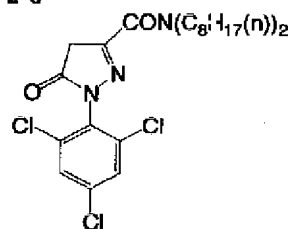
【0074】

【化18】

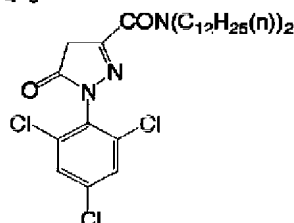
B-24



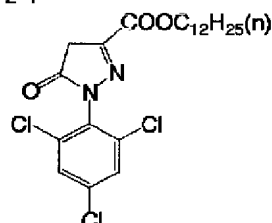
B-25



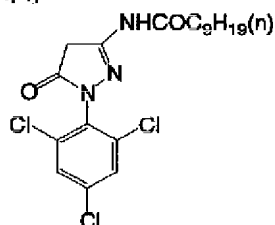
B-26



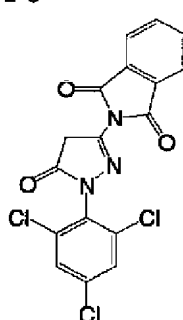
B-27



B-28



B-29



【0075】前記一般式(4)中、ZはO、S、またはNR⁴⁴を表し、R⁴⁴はアルキル基、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、またはスルホニル基を表し、アルキル基、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、およびスルホニル基は、無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0076】R⁴⁴で表されるアルキル基としては、総炭素数1~10のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基等が好ましい。R⁴⁴で表されるアリール基としては、総炭素数6~10のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基等が好ましい。R⁴⁴で表されるアシル基としては、総炭素数2~10のアシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、ベンゾイル基、アクリロイル基等が好ましい。R⁴⁴で表されるアシルオキシ基としては、総炭素数1~12のアシルオキシ基が好ましく、具体的には、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、2-エチルヘキサノイルオキシ基、n-アミルベンゾイルオキシ基等が好ましい。R⁴⁴で表されるオキシカルボニル基としては、総炭素数2~14のオキシカルボニル基が好ましく、具体的には、エトキシカルボニル基、n-ブトキシ

カルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が好ましい。R⁴⁴で表されるアルキルスルホニル基としては、総炭素数1~10のアルキルスルホニル基が好ましく、具体的には、メタンスルホニル基等が好ましい。R⁴⁴で表されるアリールスルホニル基としては、総炭素数1~10のアリールスルホニル基が好ましく、具体的には、フェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等が好ましい。特に、ZはNR⁴⁴であるのが好ましい。

【0077】YはNまたはCR⁴⁵を表し、R⁴⁵はシアノ基、オキシカルボニル基、またはスルホニル基を表し、アシル基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、およびスルホニル基は無置換であっても置換基を有していてもよい。R⁴⁵で表されるアシル基としては、総炭素数1~12のアシル基が好ましく、具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、2-エチルヘキサノイル基、アクリロイル基等が好ましい。R⁴⁵で表されるアシルオキシ基としては、総炭素数2~12のアシルオキシ基が好ましく、具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2-エチルヘキサノイルオキシ基、n-アミルベンゾイルオキシ基等が好ましい。R⁴⁵で表されるオキシカルボニル基としては、総炭素数2~16のオ

キシカルボニル基が好ましく、具体的には、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2,6-ジ-*n*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基等が好ましい。R⁴⁵で表されるアルキルスルホニル基としては、総炭素数1~10のアルキルスルホニル基が好ましく、具体的には、メチルスルホニル基等が好ましい。R⁴⁵で表されるアリールスルホニル基としては、総炭素数1~10のアリールスルホニル基が好ましく、具体的には、フェニルスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル基等が好ましい。特に、YはC-CN、C-COOC₂H₅であるのが好ましい。

【0078】R⁴¹は水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。R⁴¹で表されるアルキル基およびアリール基は置換されていてもよく、置換基としては、前記R¹等で表されるアルキル基およびアリール基の置換基として各々挙げられた置換基が挙げられる。R⁴¹で表されるアルキル基としては、総炭素数1~20アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が好ましい。R⁴¹で表されるアリール基としては、総炭素数6~20のアリール基、例えば、フェ

ニル基、ナフチル基等が好ましい。R⁴¹はフェニル基、4-クロロフェニル基であるのが好ましい。

【0079】R⁴²はヒドロキシル基、またはアミノ基を表す。R⁴²で表されるアミノ基は置換されていてもよく、置換基としてはアルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基が好ましい。R⁴²で表されるアミノ基としては、メチルアミノ基、アセトアミド基、トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0080】R⁴³は水素原子またはハロゲン原子を表し、特に、R⁴³は水素原子または塩素原子であるのが好ましい。

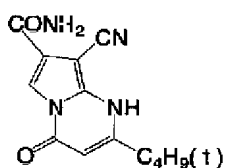
【0081】R⁴¹とR⁴⁵、R⁴²とR⁴⁵、およびR⁴²とR⁴⁴が互いに結合して、ベンゼン環や複素環等の環を形成していてもよい。

【0082】以下に、前記一般式(4)で表される化合物の具体例を示すが、本発明に用いられるカプラーは、以下の化合物に限定されるものではない。

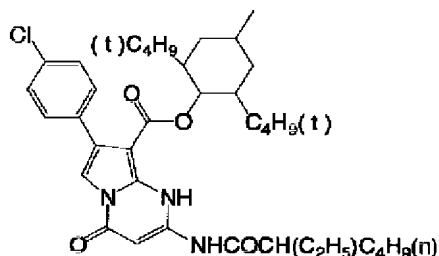
【0083】

【化19】

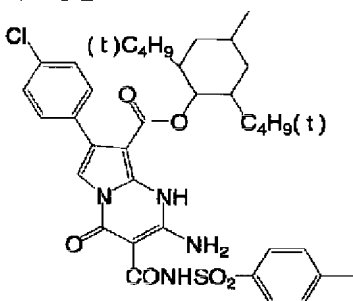
B-30



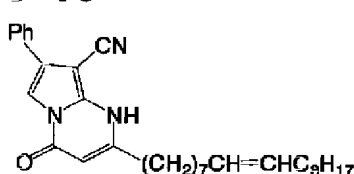
B-31



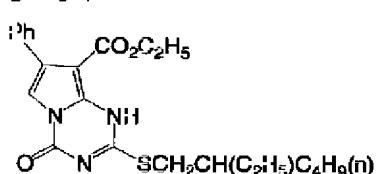
B-32



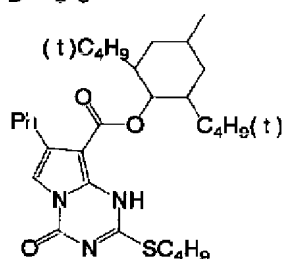
B-33



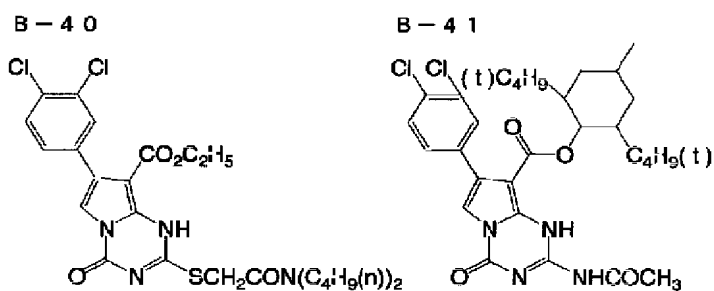
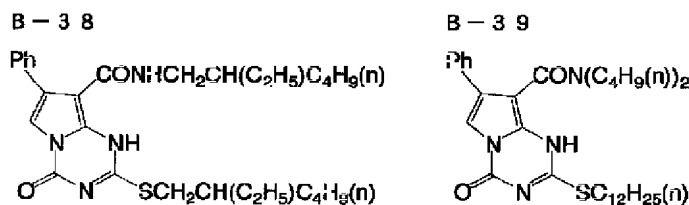
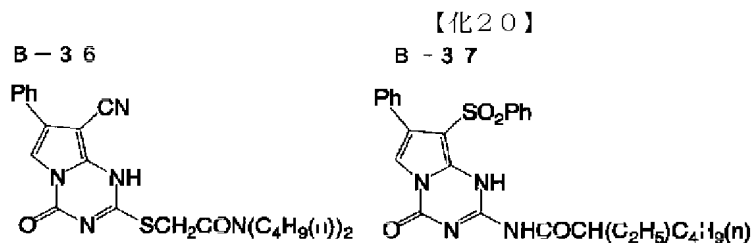
B-34



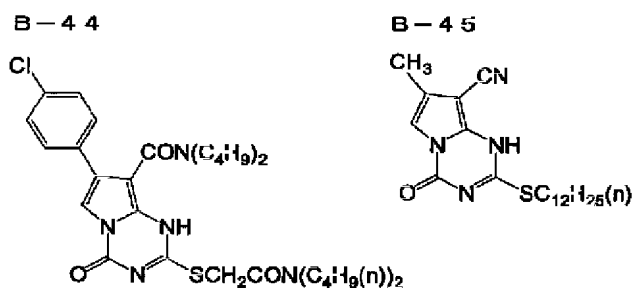
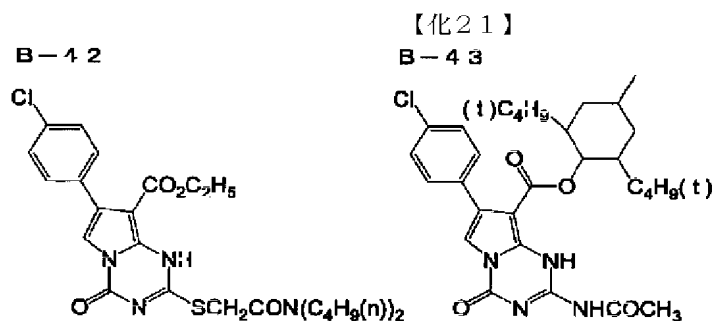
B-35



【0084】



【0085】



【0086】前記一般式(4)で表される化合物としては、特開平4-118648号、特開平10-331706号、特開平7-128824号、および特開平10

-316654号公報、ならびに特願平10-163454号、特願平10-199071号、特願平10-331706号、特願平11-48380号、特願平11

ー50594号、および特願平11-132468号明細書に記載されている化合物も好ましく用いられる。

【0087】前記カプラーとしては、前記一般式

(3)、または前記一般式(4)で表される化合物の他、特開平09-319024号、および特開平11-115318号公報に記載されている化合物も好ましく用いられる。

【0088】本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加えることもできる。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上を併用することもできる。使用する塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報、および特願平11-50594号の明細書に記載の塩基性物質を使用することもできる。

【0089】これらの中でも、特に、N, N'-ビス〔3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス〔〔3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ〕プロピルオキシ〕ベンゼンなどのピペラジン類、N-〔3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ〕プロピルモルホリン、1, 4-ビス〔3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ〕ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0090】本発明の感光感熱記録材料において、ジアゾ化合物1重量部に対するカプラー及び塩基性物質の使用量は、各々、0.1~30重量部であるのが好ましい。

【0091】前記有機塩基の他にも、ジアゾ化合物とカプラーとの発色反応を促進させる目的で発色助剤を加え

ることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質であり、カプラー、塩基性物質、もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げる作用により、また、ジアゾ化合物をマイクロカプセルに内包させる場合は、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物とカプラー

(および所望により塩基性物質)とを反応し易くするのである。発色助剤を感光感熱記録層に含有させることによって、より低エネルギーで、迅速かつ完全に熱印画を行うことができる。前記発色助剤としては、例えば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物、ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0092】感光感熱記録層は、バインダ樹脂を含有しているのが好ましい。バインダ樹脂としては、水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロヒドリン変性ポリアミド、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変性物等が挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0093】本発明の感光感熱記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、酸化防止剤等を感光感熱記録層に含有させてもよい。前記酸化防止剤としては、例えば、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号明細書等に記載されている化合物を用いることができる。

【0094】更に、本発明においては、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの各種添加剤の

具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載されている化合物を挙げることができる。

【0095】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサノカルボン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0096】これらの酸化防止剤および各種添加剤の添加量は、ジアゾ化合物1重量部に対して0.05~100重量部であるのが好ましく、0.2~30重量部であるのが好ましい。ジアゾ化合物をマイクロカプセルに内包させる場合は、前記酸化防止剤および各種添加剤は、ジアゾ化合物とともにマイクロカプセル中に内包させてもよいし、カプラーや塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤とともに、乳化物にして用いることもできる。また、その両方の形態で用いることもできる。前記酸化防止剤および各種添加剤は、単独で用いても、複数種を併用してもよい。また、感光感熱記録層意外に他の層(例えば、保護層)を設け、該層中に含有させてもよい。また、前記酸化防止剤および各種添加剤は同一層に添加しなくてもよい。

【0097】前記酸化防止剤および各種添加剤を組み合わせ複数用いる場合は、アニリン類、アルコキシベン

ゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0098】また、感光感熱記録層には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤(光照射により遊離基を発生する化合物)を含有させることもできる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類等が挙げられる。遊離基発生剤は、ジアゾ化合物1重量部に対して、0.01~5重量部使用するのが好ましい。

【0099】また同様に、地肌部の黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物(以下、「ビニルモノマー」という。)を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合(ビニル基、ビニリデン基等)を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を有する化合物である。これらの例として、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーは、ジアゾ化合物1重量部に対して、0.2~20重量部使用するのが好ましい。ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させる場合は、前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させることもできる。

【0100】感光感熱記録層には、酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を含有させることもできる。

【0101】感光感熱記録層には、顔料を含有させてもよい。前記顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができ、具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0102】感光感熱記録層には、必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体など各種添加剤を含有させることができる。

【0103】本発明の感光感熱記録材料は、ジアゾ化合物(マイクロカプセルに内包させる場合は、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル)、カプラー、及び有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や

合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、感光感熱記録層を形成することによって作製することができる。塗布量は、固型分重量2.5～30 g/m²であるのが好ましい。

【0104】前記支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。支持体のカールバランスを補正する目的で、あるいは裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。バックコート層については、後述する保護層と同様に設けることができる。

【0105】本発明の感光感熱記録材料において、前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包された状態で、感光感熱記録層に含有されていると、感光感熱記録材料の生保存性が向上するので好ましい。前記ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルは、常温では内外に存在する物質を非接触状態に維持する物質不透過性を有し、熱が供与されると物質透過性に変化する、即ち、熱応答性を示すマイクロカプセルが好ましい。マイクロカプセル壁を構成している高分子のガラス転移温度が、60～200℃であると、画像記録時に供与される熱に対して、良好な熱応答性を示すので好ましい。前記範囲のガラス転移温度を有する高分子としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系を挙げることができる。中でも、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンおよび／またはポリウレアであるのが好ましい。

【0106】マイクロカプセルを形成するには、界面重合法および内部重合法を利用することができる。マイクロカプセルの形成方法についての詳細、およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをマイクロカプセル壁とする場合は、ポリイソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えばポリオール、ポリアミン）を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成することができる。尚、前記第2物質の添加を省略した場合、ポリウレアからなるマイクロカプセル壁が形成される。

【0107】以下に、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルの製造方法について、ポリウレアおよび／またはポリウレタン壁をマイクロカプセル壁とした場合を例に挙げて説明する。まず、マイクロカプセルに内包させるジアゾ化合物等を、疎水性有機溶媒に溶解または分散させる。使用する有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。更に、前記溶媒中に、マイクロカプセル壁の構成成分である多価イソシアネートを壁材として添加して、油相を調製する。尚、多価イソシアネートは、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12 μmで、壁厚みが0.01～0.3 μmとなるように含有させるのが好ましい。

【0108】一方、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の水溶性高分子を水に溶解した水相を調製し、この水相に前記油相を投入する。ホモジナイザー等の手段により、油相を水相中に乳化分散する。このとき、水相中に含有される水溶性高分子は、乳化分散の安定化剤として作用する。乳化分散を更に安定に行うために、油相または水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0109】分散粒子径は0.2～10 μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が進行し、ポリウレア壁が形成される。

【0110】水相中にポリオールを添加し、多価イソシアネートとポリオールを反応させることにより、ポリウレタン壁からなるマイクロカプセルを形成することもできる。反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、または適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、または、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治 編ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

【0111】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシリレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体または3量体（ビュレットまたはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパンなどのポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキッド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。特開昭62-212190号

公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0112】所望により多価イソシアネートと組み合わされて、マイクロカプセル壁の原料の一つとなるポリオール又はポリアミンとしては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。尚、ポリオールおよびポリアミンは、油相中に含有させても、水相中に含有させてもよい。

【0113】前記油相の調製に用いられる疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0114】前記疎水性有機溶媒に対するジアゾ化合物の溶解性が劣る場合は、使用するジゾ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトンなどが挙げられる。このため、前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、これら高沸点疎水性有機溶媒、低沸点補助溶媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には該溶媒に5%以上の溶解度を有していることが好ましい。水に対する溶解度は1%以下が好ましい。

【0115】水相の調製に用いられる水溶性高分子としては、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変性物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレンーアクリル酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0116】これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変性するなどして反応性を失わせておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合

には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.1%～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

【0117】油相を水相中で乳化分散させる際には、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の乳化装置を用いることができる。

【0118】乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を加温するが、加温は30～70℃程度が適切である。またカプセル壁形成反応中は、カプセル同士の凝集を防止するために、加水し、マイクロカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行うのが好ましい。

【0119】また、マイクロカプセル壁形成反応中に、改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、ガスの発生が終息する時をもって、およそカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物を内包したマイクロカプセルを得ることができる。

【0120】本発明に用いられるカプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0121】この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。これらの中でもエステル類を使用するのが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが好ましい。尚、前記高沸点オイル同士を併用してもよいし、前記高沸点オイルと他のオイルとを併用してもよい。

【0122】前記有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0123】これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げることができる。

【0124】また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保

護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0125】本発明の感光感熱記録材料においては、感光感熱記録層は1層であっても2層以上から構成されていてもよい。感光感熱記録層を2以上の層から構成される積層型とする場合は、マイクロカプセル、カップリング成分、塩基等が別層に含まれるようにすることもできる。また、支持体上に、特願昭59-177669号公報等に記載されているような中間層を設け、該中間層上に、感光感熱記録層を形成することもできる。

【0126】本発明の感光感熱記録材料には、必要に応じて記録層の表面に保護層を設けてもよい。該保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロロヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに前記顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。

【0127】保護層の形成は、前記水溶性高分子等を含む塗布液を調製し、該塗布液を感光感熱記録層上に塗布することによって、形成することができる。該塗布液の塗布量は、固形分重量が0.2~5g/m²であるのが好ましく、0.5~2g/m²であるのがより好ましい。また、保護層の膜厚は、0.2~5μmであるのが好ましく、0.5~2μmがあるのがより好ましい。

【0128】本発明の感光感熱記録材料に保護層を設け

る場合、保護層中に紫外線吸収剤やその前駆体を含ませてもよい。

【0129】以下に、本発明の感光感熱記録材料（ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されている形態の感光感熱記録材料）を用いた画像形成方法の一例を説明する。まず、本発明の感光感熱記録材料の記録面（感光感熱記録層が形成されている側の面）にサーマルヘッド等で画像様に熱を供与する。すると、熱が供与された領域に存在するマイクロカプセルのカプセル壁（例えば、ポリウレアおよび/またはポリウレタン）が軟化し、マイクロカプセル外に含有されていたカプラー、および塩基化合物がカプセル内に進入し、マイクロカプセルに内包されていたジアゾ化合物と反応して発色する。その後、ジアゾ化合物の吸収波長の光を照射して、ジアゾ化合物を分解させ、カプラーとの反応性を失わせる。その結果、形成画像が定着される。本発明の感光感熱記録材料は、前記一般式（1）で表されるジアゾ化合物から生成したアゾ染料が画像部を形成しているので、画像部の発色濃度が高くなる。さらに、前記ジアゾ化合物は、所定の波長の光に対して高感度であるので、画像定着時の時間を短縮できる。

【0130】前記画像定着時に用いられる光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが挙げられ、光源の発光スペクトルが感光感熱記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルとほぼ一致していると、効率よく画像を定着できるので好ましい。本発明においては、発光中心波長が360~380nmの定着光源を用いるのが特に好ましい。

【0131】本発明では、相互に異なる色相に発色し、かつ相互に異なる光分解波長を有するジアゾ化合物を含む感光感熱記録層を積層することにより、多色記録用の感光感熱記録材料にすることができる（少なくとも1の感光感熱記録層には、前記一般式（1）で表されるジアゾ化合物が含有される。）。

【0132】本発明の感光感熱記録材料を多層の多色記録用の感光感熱記録材料に適用する場合には、感光感熱記録層相互の混色を防ぐため、各感光感熱記録層間に、中間層を設けることもできる。この中間層は、ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

【0133】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

〔実施例1〕

（ジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液Aの調製）酢酸エチル16.0部にジアゾ化合物（A-1）3.0部、トリクレジルホスフェート12.1部を添加して均一に混合した。次いでこの混合液に壁材としてタケネートD110N（武田薬品工業社製）8.8部を加え混合

しI液を得た。次にフタル化ゼラチンの8%水溶液60部、水23.5部の混合液に上記I液を添加しホモジナイザーを使用して40℃、9000rpmで10分間乳分散した。得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、攪拌しながら40℃で3時間カプセル化反応をおこなわせてカプセル液Aを得た。カプセルの粒径は0.9~1.1マイクロメートルであった。

【0134】(カプラー乳化液Bの調製) 酢酸エチル10.5部にカプラー(前記例示化合物B-35)3部、トリフェニルグアニジン3部、トリクレジルホスフェート0.5部、マレイン酸ジエチル0.24部を溶解しI液を得た。次に石灰処理ゼラチンの15%水溶液49部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液9.5部、水35部を40℃で均一に混合した中にI液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、10000rpmで10分間乳分散した。得られた乳化物を40℃で2時間攪拌して酢酸エチルを除去後、蒸発した酢酸エチルと水の量を加水により補い、カプラー乳化液Bを得た。

【0135】(感光感熱記録層塗布液Cの調製) カプセル液A 3.0部、水3.0部、カプラー乳化液B 5.8部を混合し、感光感熱記録層塗布液Cを得た。

(保護層塗布液Dの調製) イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318; 商品名、クラレ株式会社製) 6%水溶液100部とエポキシ変性ポリアミド(FL-71; 商品名、東邦化学株式会社製) 30%の分散液10部とを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%の分散液(ハイドリンZ; 商品名、中京油脂株式会社製) 15部を均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

【0136】(塗布) 上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上にワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に順次塗布と50℃での乾燥を行ない、目的の感光感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は各々8.0グラム/m²、1.2グラム/m²であった。

【0137】(発色試験) 京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが50mJ/mm²となるように、サーマルヘッド

に対する印加電力およびパルス幅を決め、感熱記録材料に熱印画し、画像を得た。次いで、発光中心波長365nm、出力40Wの紫外線ランプ下に12秒間曝し、画像部の発色濃度を測定した。

(濃度測定) 画像部の発色濃度はマクベス濃度計「Macbeth RD918」を用い、Cポジションでの濃度を測定した。

【0138】〔実施例2〕カプラーとして前記例示化合物B-40を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0139】〔実施例3〕カプラーとして前記例示化合物B-32を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0140】〔実施例4〕ジアゾ化合物として前記例示化合物A-2を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0141】〔実施例5〕ジアゾ化合物として前記例示化合物A-3を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0142】〔実施例6〕ジアゾ化合物として前記例示化合物A-6を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0143】〔実施例7〕ジアゾ化合物として前記例示化合物A-7を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0144】〔実施例8〕ジアゾ化合物として前記例示化合物A-14を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

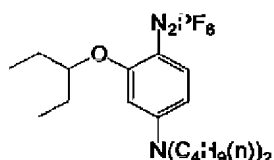
【0145】〔比較例1〕ジアゾ化合物として下記C-1を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

【0146】〔比較例2〕ジアゾ化合物として下記C-2を用いた以外は実施例1と同様にして感光感熱記録材料を作成、評価した。

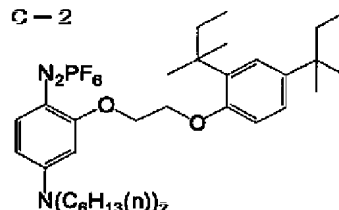
【0147】

【化22】

C-1



C-2



【0148】結果を以下に示す。

【0149】

【表1】

	画像部発色濃度
実施例1	1.62
実施例2	1.61
実施例3	1.58
実施例4	1.65
実施例5	1.67
実施例6	1.58
実施例7	1.61
実施例8	1.66
比較例1	1.05
比較例2	1.11

【0150】表1に示す評価結果から、前記一般式(1)で表されるジアゾ化合物を使用した、実施例1～実施例8の感光感熱記録材料は、他のジアゾ化合物を使用した比較例1～比較例2の感光感熱記録材料と比較して、画像部が高い発色性を示すことが分かる。

【0151】

【発明の効果】本発明によれば、紫外線領域のうち比較的波長の長い(350nm～390nm)光に対して高い感光性を有するとともに、得られる画像の発色濃度が高い感光感熱記録材料を提供することができる。